Grundpraktikum der Organischen Chemie

Methodenkurs und

Hinweise zu Labortechniken

für

Studierende der Fachrichtung

Chemie und Lebensmittelchemie sowie

Höheres Lehramt

Dr. Brita Werner
Universität Hamburg,
Fachbereich Chemie,
Institut für Organische Chemie
29. Januar 2007

		Seite
1.	Darstellung von Acetylsalicylsäure	5
2.	Einfache und Vakuumdestillation, Siedepunkt, Brechungsindex	8
3.	Dünnschichtchromatographie	10
4.	Säulenchromatographie	14
5.	Eigenschaften organischer Verbindungen	16
6.	Ausschütteln und Umgang mit dem Scheidetrichter	22
7.	Rotationsverdampfer	22
8.	Aufbau eines Protokolls	24
9.	Abgabe der Protokolle	24
10.	IR-Spektroskopie	25
11.	Massenspektroskopie	25
12.	NMR-Spektroskopie	26
13.	Trocknung von Lösungsmitteln	27

Anlagen

- Betriebsanweisung zum Umgang mit gefährlichen Stoffen, Schutzmaßnahmen und Anweisungen zur 1. Hilfe 29
- Kürzel Schutzmaßnahmen und Anweisungen zur 1. Hilfe 30
- Musterprotokoll 30
- Tipps und Hinweise zu den Protokollen 38

1. Darstellung von Acetylsalicylsäure

Arbeitstechniken/ Apparaturen:

Aufbau einer Rückflussapparatur unter Feuchtigkeitsausschluss
Umkristallisation eines Feststoffes
Trocknung eines Feststoffes
Ausbeutebestimmung
Schmelzpunktbestimmung

Aufgabe:

In einer entsprechenden Reaktionsapparatur soll Acetylsalicylsäure hergestellt werden. Es ist auf Feuchtigkeitsausschluss zu achten. Vom getrockneten Rohprodukt ist der Schmelzpunkt und die Ausbeute zu bestimmen. Anschließend soll es umkristallisiert werden. Nach Trocknung wird nochmals der Schmelzpunkt und die Ausbeute bestimmt.

Ansatz 2,3 g Salicylsäure
5 mL Essigsäureanhydrid
Calciumchlorid, Schwefelsäure, Ethanol

Durchführung:

Unter Feuchtigkeitsausschluss und Rühren werden Salicylsäure und frisch destilliertes Essigsäureanhydrid mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Sobald die exotherme Reaktion nachlässt, wird das Heizbad 10 Minuten auf 100 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch zur Hydrolyse des überschüssigen Acetanhydrids in 50 mL Eiswasser gegossen. U. U. muss unter Rühren erwärmt werden. Der Ester beginnt während der Abkühlung auszufallen. Er wird von der Flüssigkeit abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Nachdem vom Rohprodukt der Schmelzpunkt und die Ausbeute bestimmt wurde, soll dieser umkristallisiert werden.
In Vorversuchen ist zunächst das geeignete Lösungsmittel zur Umkristallisation zu ermitteln. Dazu werden jeweils ca. 50 mg (eine Spatelspitze) der Substanz in Reagenzgläsern mit verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Ethanol, Wasser:Ethanol im Verhältnis 1:1) vorsichtig erhitzt. Außerdem wird mit diesen Vorversuchen geklärt, ob unlösliche Bestandteile enthalten sind, was bei der Menge des einzusetzenden Lösungsmittels zu berücksichtigen ist.
Die eigentliche Umkristallisation erfolgt in einer Rückflussapparatur: 5 g des Stoffgemisches werden in einem 250 mL Rundkolben mit Magnetrührstäbchen mit soviel Lösungsmittel versetzt, dass sie gerade überschichtet sind. Unter Rühren wird zum Rückfluss erhitzt.
Löst sich die Substanz nicht völlig, fügt man (ggf. wiederholt) durch den Kühler wenige Milliliter Lösungsmittel zu, solange bis die Substanz in der Hitze klar gelöst ist. Zwischendurch wird die Lösung wieder zum Sieden erhitzt. Falls in der Lösung nicht gelösten Bestandteilen vorhanden sind, werden diese so heiß wie möglich abfiltriert (Trichter und Auffanggefäß u.U. vorwärmen oder beheizten Trichter verwenden) und das Filtrat zum langsamen Auskristallisieren verschlossen abgestellt. Farbige Verunreinigungen sind durch Zugabe von Aktivkohle und anschließender Filtration zu entfernen.
Falls das Produkt nicht auskristallisiert, kann man den Prozeß durch Reiben eines Glasstabes an der Gefäßwand oder durch Zusatz eines Impfkristalls unterstützen.
Das auskristallisierte Produkt wird saugfiltriert mittels Büchnertrichter und Saugflasche. Um die Wirksamkeit des Trockensaugens zu erhöhen wird der Feststoff mit einem Glasstopfen fest angedrückt. Zur Ausbeutebestimmung wird nach dem Trocknen ausgewogen. Eine Charakterisierung erfolgt durch Bestimmung des Schmelzpunktes.

Produkt: Acetylsalicylsäure: Schmp.: 136 ℃

Gefährdung:

Acetylsalicylsäure und Salicylsäure sind gesundheitsschädlich beim Verschlucken (R 22).

Beim Umgang mit Salicylsäure besteht die Gefahr ernster Augenschäden (R 41). Es gilt Staub nicht einatmen (S 22), Berührung mit der Haut vermeiden (S 24), bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren (S 26), Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen (S 39).

Essigsäureanhydrid ist entzündlich (R 10), gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken (R 20/22) und verursacht Verätzungen (R 34). Es gilt bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren (S 26), bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen (S 36/37/39), bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen) (S 45).

Calciumchlorid reizt die Augen (R 36). Es gilt Staub nicht einatmen (S 22), Berührung mit der Haut vermeiden (S 24).

Konzentrierte Schwefelsäure verursacht schwere Verätzungen (R 35). Es gilt bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren (S 26), niemals Wasser hinzugießen (S 30). bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen) (S 45).

Ethanol ist leicht entzündlich (R11). Es soll von Zündquellen ferngehalten werden. (S16)

Entsorgung: Reaktionslösung in Sammelbehälter für anorganische Säuren. Diethylether sowie Petrolether in Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel.

Betriebsanweisung

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelz-punkt ℃	Siede-punkt ℃	Gefahrstoff-symbol	R-Sätze	S-Sätze
Acetylsalicylsäure	180,15	136		Xn	22	
Salicylsäure	138,12	157-159	211	Xn	22-41	22-24-26-39
Essigsäureanhydrid	102,09	-73	138-40	C	10-20/22-34	26-36/37/39-45
Calciumchlorid	110,99	772	>1600	Xi	36	22-24
Schwefelsäure, konz.	98,08	-15	310	C	35	26-30-45
Ethanol	46,07	-114,5	78,3	F	11	16

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
Acetylsalicylsäure	DT	BK	WK	W	L	WEA	WSchP
Salicylsäure	DT	BK	WK	WA	L	WEAF	WSchP
Essigsäureanhydrid	AD	BHK	WK	WA	LA	WA	P
Calciumchlorid	ADL	BHK	WA	WA	L	WEA	
Schwefelsäure, 25 %	ADL	BHK	WF	WA	LA	WA	Auf Umgebung abstimmen
Ethanol	DKL	BHK	WK	WA	L	WA	CSchP

Kurzprotokoll:

Reaktionsgleichung:

Durchführung mit Beobachtungen:

Allgemeines zur Umkristallisation:

Schmelzpunkt (Rohprodukt):_____ Schmelzpunkt (gereinigtes Produkt):_____

Ausbeute (Rohprodukt): _____ Ausbeute (gereinigtes Produkt): _____

2. Einfache und Vakuumdestillation, Siedepunkt, Brechungsindex

Arbeitstechniken/ Apparaturen:

Aufbau einer einfachen Destillationsapparatur
Aufbau einer Destillationsapparatur zur Destillation unter Unterdruck (Vakuum)
Siedepunktbestimmung
Bestimmung des Brechungsindex

Aufgabe:

Ein Dreistoffgemisch ist mit Hilfe von fraktionierter Destillation unter Normaldruck bzw. im Vakuum zu trennen.

Durchführung:

Die konkreten Versuchsbedingungen gibt der Assistent vor!
Apparatur: Es wird eine Gleichstromdestillationsapparatur bestehend aus einem 100 mL Rundkolben als Destillationskolben, einem Destillationsaufsatz mit Schliffthermometer, Liebigkühler, Vorstoß und Spinne bzw. Kolben als Vorlage aufgebaut. Alternativ ist die Verwendung einer Destillationsbrücke möglich. In den Destillationskolben soll ein Magnetrührer gegeben werden. Man achte darauf, das alle Schliffe sparsam gefettet sind.
Destillation: 40 mL eines Stoffgemisches werden mit Hilfe eines langstieligen Trichters durch den Thermometerstutzen in den Destillationskolben gefüllt. Anschließend wird das Gemisch unter Rühren mit Hilfe eines Ölbades zum Sieden erhitzt. Tropfgeschwindigkeit soll 1 Tropfen/sek sein. Sobald die Siedetemperatur einen konstanten Wert angenommen hat, wird die Vorlage (Vorlauf) gewechselt. Steigt oder fällt die Temperatur, so wird erneut die Vorlage gewechselt. Solange das Gemisch destilliert, wird die Ölbadtemperatur konstant gehalten, danach wird sie erhöht bis maximal 180 °C. Alle Fraktionen, die bis dahin nicht übergegangen sind, werden anschließend unter vermindertem Druck getrennt.
Vakuumdestillation: Vor dem Umbau der Apparatur bzw. dem Anlegen des verminderten Druckes muss die Flüssigkeit im Destillationskolben abgekühlt sein (ca. 40 °C). Zur Erzeugung des Vakuums dient eine Wasserstrahlpumpe oder besser, falls vorhanden, eine Membranpumpe. Dabei ist zwischen Wasserstrahlpumpe und Destillationsapparatur (Vorstoß) immer eine Sicherheitsflasche (Woulfsche Flasche) zu schalten. Während der Destillation soll unbedingt die Siedetemperatur und der dazugehörige Druck notiert werden! Temperaturschwankungen um etwa 5 K entstehen durch Druckschwankungen und beeinflussen das Trennergebnis nicht. Um einen möglichst niedrigen Druck zu erreichen, ist die Apparatur spannungsfrei aufzubauen, sind die Glasgeräte gut zu fetten und müssen die Schläuche fest angeschlossen sein. Auch bei der Destillation im Vakuum müssen Siedeverzüge durch Rühren bzw. durch Siedekapillaren verhindert werden. Sie wird abgebrochen, wenn sich im Destillationskolben weniger als ca. 3 mL Flüssigkeit befinden. Bei Beendigung ist zuerst die Wärmequelle zu entfernen. Dann kann nach Abkühlung von mindestens 10 K langsam das Vakuum aufgehoben werden.

DIE GETRENNTEN FRAKTIONEN BITTE NICHT ENTSORGEN, SONDERN IN SAMMELFLASCHEN GEBEN!

Arbeitssicherheit

Gefährdung: Die ausgegebenen Flüssigkeitsgemische bestehen aus Lösungsmitteln. Mit folgenden Gefährdungen ist höchstens zu rechnen: giftig, Einatmen der Dämpfe und Kontakt mit dem menschlichen Körper vermeiden, leichtentzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fernhalten.

Entsorgung: Rückgabe in ein gesondertes entsprechend beschriftetes Gefäß.

Kurzprotokoll:

1. Fraktion:

Siedetemperatur: _____ Druck: _____

Brechungsindex: _____

Ausbeute (in mL): _____

Identifizierung anhand physikalischer Konstanten: _____

2. Fraktion:

Siedetemperatur: _____ Druck: _____

Brechungsindex: _____

Ausbeute (in mL): _____

Identifizierung anhand physikalischer Konstanten: _____

3. Fraktion:

Siedetemperatur: _____ Druck: _____

Brechungsindex: _____

Ausbeute (in mL): _____

Identifizierung anhand physikalischer Konstanten: _____

Evtl. Zwischenfraktionen:

Siedetemperatur: _____ Druck: _____

Ausbeute (in mL): _____

Siedetemperatur: _____ Druck: _____

Ausbeute (in mL): _____

Siedetemperatur: _____ Druck: _____

Ausbeute (in mL): _____

3. Dünnschichtchromatographie

Arbeitstechniken/ Apparaturen:

Durchführung einer Dünnschichtchrommatographie
Bestimmung von R_F-Werten

Aufgabe:

Ein Farbstoff aus mehreren Komponenten ist dünnschichtchromatographisch zu trennen.
Es sollen die R_F-Werte in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisches bestimmt werden.

Allgemeines:

Die Dünnschicht-Chromatographie (DC) ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, das in der Regel zur Identifizierung von Substanzen, der Überprüfung der Reinheit der Produkte oder der Beobachtung des Reaktionsverlaufs dient. Die dünne, aus feinkörnigem Material bestehende Trennschicht (stationäre Phase) befindet sich auf einer Trägerplatte aus Glas, Metall oder einer geeigneten Folie. Das zu trennende und in Lösung befindlich Gemisch wird punkt- oder bandförmig aufgetragen (Start). Nach dem Einstellen der Platte oder Folie in eine dichtschließende Kammer, die ein geeignetes Fließmittel (mobile Phase) enthält, erfolgt beim kapillaren Ausbreiten des Fließmittels die Auftrennung. Die Bedingungen sind so zu wählen, daß die Unterschiede zwischen den zu trennenden Substanzen, so groß wie möglich sind und eine der zu trennenden Substanzen 2/3 der Laufstrecke zurücklegt. Farblose Substanzen müssen anschließend sichtbar gemacht werden (Nachweis und Detektion).

Stationäre Phase:
Es wird im Grundpraktikum in der Regel handelsübliche mit Kieselgel beschichtete Folie verwendet, die in Streifen von 4 cm Breite und 9 cm Länge zugeschnitten werden : Merck, DC-Alurolle Kieselgel 60 F_{254} oder Merck, DC-Alufolie 20x20 Kieselgel 60 F_{254}.

Mobile Phase:
Die mobile Phase ist das Transportmedium und besteht aus einem reinen oder aus einem Gemisch mehrerer Lösungsmittel. Sie wandert aufgrund der Kapillarkräfte in der stationären Phase, d.h. der porösen Schicht.
Als Fließmittel werden in der Regel nur analysenreine Lösungsmittel oder, falls erforderlich, möglichst einfache Gemische mit maximal 3 Komponenten verwendet.

Auftragen der Substanz:
Die Substanzen werden als etwa 1 %ige Lösung in einem unpolaren Lösungsmittel aufgetragen. Die Konzentration auf der DC-Folie muß genügend groß sein. Aber, zu große Mengen verschlechtern den Trenneffekt und führen zur Schwanzbildung. Zum Auftragen verwendet man selbstgezogene Kapillaren aus den Spitzen von Pasteurpipetten bzw. Schmelzpunktröhrchen, in die man die Lösung eindringen lässt. Beim vorsichtigen Aufsetzen der gefüllten Kapillare auf die Schicht tritt die Lösung wieder aus. Der Durchmesser des entstehenden Flecks soll 2-3 mm, der Abstand vom unteren Rand der DC-Platte 1 cm und von seitlichen Rand 0,5 cm betragen. Es ist darauf zu achten, dass die Schicht beim Auftragen nicht zerstört wird. Es wird mehrmals aufgetragen, wobei man das Lösungsmittel immer erst verdunsten läßt (eventuell mit dem Fön leicht erwärmen).

Vergleichslösung:
Neben der Untersuchungslösung werden auf der gleichen Platte immer Standardsubstanzen oder ein sog. Vergleichsgemisch, bestehend aus 2-5 Substanzen bekannter Konzentration, chromatographiert. Diese

Vergleichssubstanzen sollen möglichst Verbindungen sein, die in der Untersuchungslösung enthalten sind. Zur Herstellung von Vergleichs- und Untersuchungslösungen wird das gleiche Lösungsmittel verwendet.

Entwickeln der Platte:

Das Entwickeln des Chromatogramms geschieht in einer dicht verschließbaren Kammer. Im Praktikum wird hierfür eine 250 mL Feststofflasche verwendet. Zur Sättigung der Atmosphäre mit den Dämpfen der mobilen Phase (Laufmittel) wird ein Filterpapier u-förmig an die Innenwände der Kammer angelegt und mit der mobilen Phase befeuchtet. Maximal 2/3 der Kammer sind mit Filterpapier auszukleiden, um eine Beobachtung des Chromatogramms zu ermöglichen. Nach der Sättigung (10-15 min.) ist die Kammer zum Einstellen des Chromatogramms nur kurz zu öffnen. Die Kammer enthält die mobile Phase mit einer Füllhöhe von 5-8 mm, in die die Auftragszone darf nicht eintauchen darf. Beim Entwickeln soll die Laufstrecke fast vollständig ausgenutzt (etwa 1 cm vor dem oberen Rand der Platte) werden. Das dauert in der Regel 15-30 Minuten, wobei das Laufmittel durch Kapillarkräfte, entgegen der Schwerkraft, in der stationären Phase hoch steigt. Wenn das Chromatogramm der Kammer entnommen wird, ist unbedingt schnell die Höhe der Laufstrecke zu markieren. Ist der Anteil leicht flüchtiger Komponenten im Fließmittel hoch, muß für jede Trennung, um vergleichbare Werte zu erhalten, das Fließmittel neu angesetzt werden. Mehrfache Nutzung des Fließmittels ist bei Gemischen äußerst problematisch.

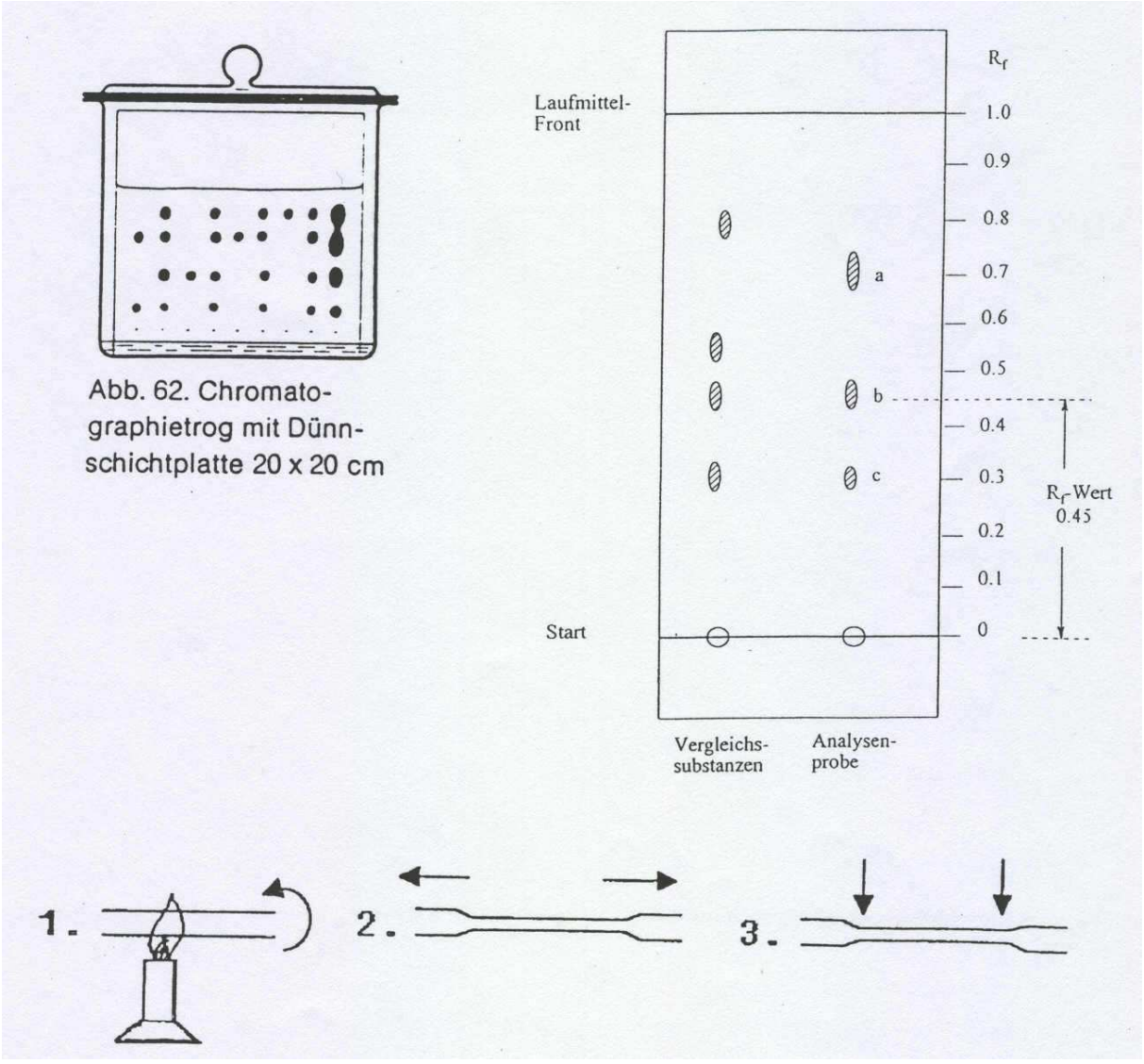


Abb. 62. Chromatographietrog mit Dünnschichtplatte 20 x 20 cm

Auswertung/ Detektion:

Die entwickelte Platte wird an der Luft getrocknet, wobei die Laufmittelfront sofort nach der Entnahme aus der Kammer markiert wird. Zum Erkennen farbloser Substanzen auf dem Chromatogramm gibt es verschiedene Möglichkeiten. Am einfachsten gelingt der Nachweis mit der UV-Lampe, wenn die Verbindungen eine Eigenabsorption im kurzwelligen UV-Bereich haben. Ist dies nicht der Fall, so muß eine Sichtbarmachung aufgrund einer chemischen Reaktion, eventuell mit anschließendem Erhitzen, versucht werden. Als allgemeines Nachweisreagenz gibt Joddampf mit vielen organische Substanzen braune Flecken. Hierfür legt man das Chromatogramm in eine 250 mL Feststofflasche, die einige Jodkristalle enthält. Die Substanzen erscheinen als braune Flecken. Außerdem gibt es verschiedene gruppenspezifische Nachweisreagenzien, in die das Chromatogramm kurz getaucht werden kann. Für ein Tauchbad wird eine 250 mL Feststoffflasche verwendet.

2,4-Dintrophenylhydrazin-Tauchbad: 7 g 2,4-Dintrophenylhydrazin in einer Mischung aus 175 mL Methanol, 56 mL Wasser und 35 mL konz. Schwefelsäure gelöst. (Ethanol soll deshalb nicht als Lösungsmittel verwendet werden, da es mit Aceton vergällt ist.)

Ninhydrin-Tauchbad: 0,75 g Ninhydrin werden in einem Gemisch aus 240 mL Butanol und 7 mL Eiseesig gelöst.

Die Lage der Substanzflecken nach der Entwicklung wird durch den R_f-Wert (eng.: *ratio of fronts*) charakterisiert. Er ist das Verhältnis der von der Substanz zurückgelegten Strecke zu der Strecke zwischen Startlinie und Front der mobilen Phase

$$R_f = \frac{\text{Entfernung des Fleckmittelpunkts vom Startpunkt}}{\text{Entfernung der Fließmittelfront vom Startpunkt}}$$

Die R_f-Werte liegen auf Grund der Definition zwischen 0,00 und 1,00 und sind nur auf zwei Stellen nach dem Komma zu bestimmen. Der R_f-Wert ist eine für jede Verbindung charakteristische Größe, der aber sehr durch die Chromatogaphiebedingungen variieren kann. Aus diesem Grund ist immer eine Chromatogaphie der Vergleichslösung erforderlich.

Durchführung:

Ein Farbstoffgemisch aus zwei Substanzen ist chromatographisch zu trennen. Zur Identifizierung werden Vergleichsubstanzen - Chlorphenolrot, Methylorange, Methylrot, Sudangelb und p-Xylenolblau (jeweils 1 %ige Aceton-Lösung) ebenfalls aufgetragen. Als Laufmittel werden a.) Dichlormethan, b.) Ethanol und c.) ein Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol im Verhältnis 3:1 verwendet.

Gefährdung:

Dichlormethan steht im Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Ethanol ist leichtentzündlich.

Entsorgung: In die Sammelbehälter für organische Lösungsmittel, Dichlormethan in den für halogenhaltige, alle anderen in den für halogenfreie.

Kurzprotokoll

Skizze der DC in

a.) Dichlormethan .) Ethanol) Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol

Angabe der R_F-Werte:

Laufmittel	R_F-Stoff 1	R_F-Stoff 2

Interpretation:

4. Säulenchromatographie

Aufgabe

Im Rahmen der Anfertigung eines Präparates ist ein Substanzgemisch säulenchromatographisch zu trennen**.**

Allgemeines

Säulenchromatographie und vor allem ihre moderne Form, die Flash-Chromatographie, werden heute für die routinemäßige Trennung und Reinigung von Reaktionsprodukten allgemein eingesetzt. Sie sollen im Grundpraktikum erste Erfahrungen mit dieser Methode sammeln, die mit zu den wichtigsten Fertigkeiten eines organischen Chemikers gehört. Die Trennung eines Substanzgemisches mittels der Säulenchromatographie beruht auf seiner multiplikativen Adsorption auf einer geeigneten stationären Phase (in der Regel Aluminiumoxid oder Kieselgel), die sich in einem senkrecht stehenden Glasrohr befindet, und die unter dem Einfluß der Schwerkraft von einem Lösungsmittel (mobile Phase) durchströmt wird. Im Idealfall findet man jede einzelne Substanz in einer schmalen Adsorptionszone, die durch weiteres Elutionsmittel aus der Säule herausgewaschen wird. Praktisch bedeutet dies - die zu trennenden oder reinigenden Stoffe werden oben auf die Säulenfüllung gegeben und mit einem Lösungsmittel durch die Säule transportiert, wobei sie je nach ihrer Affinität zur stationären Phase und zum Lösungsmittel verschieden schnell wandern. Nähere Erläuterungen finden Sie in der Literatur, wobei die 20. Auflage des Organikums (1996), S.70-72, eine kurze und gute Einführung bietet.

Arbeitsschritte:

Vorbereitung und Befüllen der Trennsäule
Lösen und Auftragen des Substanzgemisches
Elution
Nachweis der eluierten Substanzen in den Fraktionen
Abtrennung des Laufmittels

Füllen der Trennsäule :

Im Praktikum wird im allgemeinen eine Trennsäule mit Hahn von 18 cm Länge und 1,4 cm Durchmesser verwendet. Vor dem Füllen mit der stationären Phase wird in das konische Ende eine Watteschicht gegeben.
Das Kieselgel (stationären Phase) wird mit soviel (ca. zwei- bis dreifache Menge) Lösungsmittel-mobile Phase versetzt, dass eine dünnflüssige gießfähigen Suspension entsteht. Zum Abklingen der Wärmetönung lässt man die Suspension 15 Minuten stehen. Danach wird sie durch einen Trichter in die Säule gegossen, möglichst in einem Guß und bei geschlossenem Hahn. Die Füllung wird am gleichmäßigsten, wenn die Suspension genau in die Mitte des Säulenquerschnitts auftrifft. Das überstehende Suspensionsmittel wird abgelassen und in einem Reagenz- oder Becherglas aufgefangen-es kann weiter als Laufmittel verwendet werden.
Die Säule muss blasenfrei befüllt werden. Um evtl. Luftblasen zum Aufsteigen zu bringen, wird mit einem Korkring seitlich an die Säule geklopft. Man beginnt am unteren Ende und geht langsam aufwärts, wobei man von verschiedenen Seiten klopft. Das sich absetzende Sorbens muß stets mit Elutionsmittel bedeckt sein, d.h. der Flüssigkeits-spiegel darf nicht unter die Oberfläche sinken. Ein sogenanntes “Trockenlaufen“ ist durch Schließen des Hahns zu vermeiden (Luftkanalbildung). Eventuell Elutionsmittel vorsichtig mit einer Pasteurpipette nachfüllen. Mit dem gleichen Elutionsmittel und einer Pasteurpipette wird das an der Wand haftende Kieselgel abgespült. Wenn die überstehende Flüssigkeit bis auf 1,0 cm eingezogen ist, wird mit einer dünnen Watteschicht gegen Verschwemmung gesichert.

Probenaufgabe:

Das zu trennende Gemisch bringt man als möglichst konzentrierte Lösung auf die Säule, wobei am besten die mo-bile Phase als Lösungsmittel verwendet wird. Aufgetragen wird, wenn die über der Säulenfüllung stehende Flüssigkeit gerade eingezogen ist. Die Aufgabe muß sehr gleichmäßig erfolgen. Man verwendet hierfür eine Pasteurpipette, die einige Millimeter über der Watteschicht an der inneren Säulenwandung angesetzt und während des Ausfließens im Kreis herumgeführt wird. Auch hierbei ist ein Trockenlaufen durch Schließen des Hahns unbedingt zu vermeiden. Einige Tropfen der Probe werden für eine spätere DC-Chromatographie in einem Präparategläschen aufbewahrt. Mit sehr wenig Elutionsmittel wird wie oben beschrieben nachgespült.

Elution:

Die Trennung erfolgt durch Nachwaschen mit einem geeigneten Elutionsmittel. Der erste Anteil des Elutionsmittels wird wie die Probenlösung sehr vorsichtig aufgegeben, um ein Verschwemmen der Oberfläche zu vermeiden. Weitere Mengen werden in den leeren oberen Teil der Säule eingefüllt. Wenn eine Lösungsmittelschicht vorhanden ist, kann dies auch vorsichtig mit dem Becherglas erfolgen. Bei der Gradientenelution setzt man Lösungsmittelgemische ein, deren Zusammensetzung während der Elution geändert wird. Das Eluat wird je nach Trennbedingungen in Fraktionen von 5 bis 10 mL in Reagenzgläsern aufgefangen.

Nachweis der eluierten Substanzen in den Fraktionen (Detektion):

Der Nachweis der eluierten Substanzen in den einzelnen Fraktionen geschieht durch geeignete analytische Methoden, in der Regel jedoch dünnschichtchromatographisch. Von jeder Fraktion wird ein Dünnschichtchromatogramm angefertigt, um einen Überblick über die Trennung zu bekommen. Als Vergleich dient das Ausgangsmaterial oder, wenn möglich, die reine zu isolierende Substanz. Als Lösungsmittel für die Standardverbindungen ist in den meisten Fällen Dichlormethan gut geeignet. Die Konzentration sollte ca. 0,5 % bzw. 0,2 % betragen, jedoch ist die optimale Auftragsmenge, die für eine sehr gute Trennung Voraussetzung ist, durch Versuche unbedingt zu ermitteln.
Nach der Entwicklung der Chromatogramme und Sichtbarmachung der einzelnen Substanzen wird anhand der Chromatogramme festgestellt, wie die Trennung verlaufen ist. Hierbei ist folgendes zu betrachten:

- In welcher Fraktion ist die gesuchte Substanz enthalten, ist sie schon vollständig eluiert und kann eine weitere Elution unterbleiben?
- In welchen Fraktionen ist die Substanz ohne Begleitstoffe enthalten?

Die reinen Fraktionen werden in einem ausgewogenen Rundkolben vereinigt und schonend eingeengt Das Produkt ist auszuwiegen und durch ein IR-Spektrum zu charakterisieren. Bei festen Substanzen ist außerdem der Schmelzpunkt zu bestimmen.

Hinweis:

Die säulenchromatographische Trennung erfordert ein zügiges Arbeiten, eine gute Vorbereitung und Arbeitsorganisation. Besonders im Fall der Gradientenelution sind die einzelnen Lösungsmittelgemische vor Beginn der Trennung herzustellen.

Protokoll

Es ist kein gesondertes Protokoll anzufertigen. Eine Darstellung zur Durchführung und Ergebnissen ist im Protokoll zum Präparat zu machen.

5. Eigenschaften organischer Verbindungen

Ziel/ Aufgabe:

Einige organische Verbindungen sollen hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht werden. Ziel ist die Herstellung von Zusammenhängen zwischen Struktur und Eigenschaften.

5.1 Brennbarkeit

Jeweils ca. 0,5 mL Ethanol, Toluol, Cyclohexan und Dichlormethan werden in einer Prozellanschale angezündet. Es ist die Brennbarkeit und Flammenfärbung zu beobachten.

	Brennbarkeit	Flammenfärbung
Ethanol		
Toluol		
Cyclohexan		
Dichlormethan		

5.2 Löslichkeit/ Dichte

Jeweils ca. 2 mL Ethylacetat, Toluol, Diethylether und Dichlormethan werden in Reagenzgläsern mit 5 mL Wasser versetzt. Es ist das Löseverhalten zu beobachten. Für den Fall des Nichtlösens ist die untere und obere Phase zu bestimmen.

Beobachtung:

Ethylacetat

Toluol

Diethylether

Dichlormethan

5.3 Versuche mit ungesättigten Verbindungen – Addition von Brom

Zu einer Lösung des Olefins, 3 Tropfen Cyclohexen in 1 mL Chloroform, wird eine verdünnte Lösung von Brom im gleichen Lösungsmittel gegeben.

Beobachtung:

Reaktionsgleichung:

5.4. Bestimmung der Basizität von organischen Stickstoffverbindungen

Von drei in Wasser gelösten, organischen Stickstoffverbindungen (Cyclohexylamin, m-Toluidin, Acetamid), deren Konzentration exakt 0,1 $molL^{-1}$ beträgt, soll durch Messung des pH-Wertes mit Spezialindikatorpapier der pK_B-Wert, d.h. ihre Basizität bestimmt und verglichen werden. Vgl. $pK_B(NH_3) = 4,7$.

Durchführung: Zunächst wird je ein Tropfen der ausstehenden Lösungen auf Universalindikatorpapier aufgebracht und so der pH-Wert grob ermittelt. Danach soll der pH-Wert mit Tüpfelindikatorpapier genauer ermittelt werden. pH-Papier immer vorher mit dest. Wasser anfeuchten.

Beobachtung:

	Strukturformel	pH-Wert	pK_B-Wert
Cyclohexylamin			
m-Toluidin			
Acetamid			

Berechnung:

Interpretation:

5.5 Redoxverhalten organischer Sauerstoffverbindungen

Redoxverhalten von D-Glucose, D-Fructose und Saccharose verglichen werden

Durchführung: in drei Reagenzgläsern werden jeweils 3 Tropfen Fehling I (KupferIIsulfat in Wasser) und Fehling II (Natriumtartrat in NaOH-Lösung) vereinigt. Dazu werden jeweils eine Spatelspitze D-Glucose, D-Fructose und Saccarose gegeben und im Wasserbad erwärmt. Bei positivem Nachweis bildet sich ein roter Niederschlag
Beobachtung:

Glucose

Fructose

Saccarose

Reaktionsgleichung mit Glucose (Strukturformeln):

Reaktionsgleichung mit Fructose (Strukturformeln)/ Interpretation:

Aldehydnachweis mit Tollensreagenz

1 mL einer 2%igen Silbernitratlösung werden im Reagenzglas mit so viel wässriger Ammoniaklösung versetzt, dass sich zunächst abgeschiedenes Silberhydroxyd gerade auflöst. Man gibt dazu 5 Tropfen einer 5 %igen Formalinlösung und erwärmt im Wasserbad. Dabei scheidet sich an der Wand des Reagenzglases ein Silberspiegel ab. (Das Reagenzglas kann im Behälter kontaminiertes Laborglas entsorgt werden.)

Beobachtung:

Reaktionsgleichung:

5.6 Identifizierung einer Carbonylverbindung mit Hilfe des 2,4-Dinitrophenylhydrazons

In einem Reagenzglas werden zu einer Spatelspitze (ca. 0,4 g) 2,4-Dinitrophenylhydrazin ca. 2 mL konz. Schwefelsäure und anschließend unter Rühren und Schütteln ca. 3 mL Wasser gegeben. Diese warme Lösung wird mit 10 mL Ethanol und danach mit einer Lösung der Carbonylverbindung in Ethanol (10 bis 20 %ig, 1 mL) versetzt.

Das Hydrazon fällt in der Regel nach 5-10 Minuten aus. Es wird abgesaugt, getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt. Zur Indentifizierung der Carbonylverbindung soll dieser mit den Literaturwerten verglichen werden.

Keton/ Aldehyd	Schmelzpunkt des 2,4-Dintrophenylhydrazons, Lit.werte
Hexan-2-on	108 ℃
Cyclohexanon	162 ℃
Campher	164 ℃
Benzophenon	232 ℃
Acetophenon	248 ℃

Beobachtung/ Vermutung/ Reaktionsgleichung:

Gefährdung:
Toluol ist leichtentzündlich und gesundheitsschädlich beim Einatmen. Ethylacetat ist leichtentzündlich, reizt die Augen. Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen. Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Petrolether ist leichtentzündlich, reizt die Haut. Es besteht die Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen. Es kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen, beim Verschlucken Lungenschäden verursachen. Die Dämpfe können zu Schläfrigkeit und Benommenheit führen. Ethanol ist leichtentzündlich. Methylenchlorid steht im Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Cyclohexan ist leichtentzündlich, reizt die Haut. Verschlucken kann zu Lungenschäden führen. Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. Chloroform ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Es reizt die Haut und steht im Verdacht auf krebserzeugende Wirkung. Es besteht die Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken. 2,4-Dintrophenylhydrazin ist durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich. Es ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken und reizt die Augen und Haut.

Entsorgung: in die entsprechenden Behälter – halogenfreie und halogenhaltige organische Lösemittel

6. Ausschütteln und Umgang mit dem Scheidetrichter

Aufgabe:

Das Ausschütteln soll mit dem Scheidetrichter und aufgesetztem Stopfen „blind“ geübt werden: Der Stopfen liegt in der hohlen linken Hand (Rechtshänder), so dass er jederzeit fest angedrückt wird. Die rechte Hand liegt am Schliffhahn. Er wird ebenfalls während des Schüttelns fest angedrückt. Der Scheidetrichter wird in Schräglage, mit Schliffhahn und Auslauf nach oben und vom Körper weggerichtet, gehalten. Es wird ca. dreimal geschüttelt und dann belüftet indem der Hahn mit den Fingern der rechten Hand kurz geöffnet wird.

Weitere Hinweise:

Das Ausschütteln einer Substanz aus einer Lösung ist mit kleinen Volumina eines Lösungsmittels mehrfach zu wiederholen.

Häufig entsteht während des Ausschüttelns ein Überdruck, der durch Belüften ausgeglichen werden muss.

Scheidetrichter dürfen mit dem Auslauf niemals auf andere Personen gerichtet werden.

Den Scheidetrichter im passenden Stativring mit geschlossenen Hahn erst füllen, wenn darunter ein Becherglas o.a. steht.

Nach Befüllen des Scheidetrichters und Verschließen, noch vor dem Schütteln, belüften. Dann kurz und kräftig durchschütteln und erneut belüften. Es schließen sich 2-3 weitere Schüttelphasen an, nach denen jedes Mal belüftet wird.

Bevor die eine oder andere Phase entsorgt wird, ist zu überlegen, welche der beiden aufgrund der Dichte die obere und die untere bildet und in welcher sich die angereicherte Substanz befindet.

7. Rotationsverdampfer

Vom Assistenten wird die Bedienung des Rotationsverdampfers erleutert.

Allgemeines:

Ein Rotationsverdampfer ist ein für den Laborgebrauch entwickeltes Gerät zum Eindampfen von Lösungen, d.h. es dient der Abtrennung von Lösungsmitteln. Prinzip ist dabei eine Dünnschichtverdampfung aus einer rotierenden Blase, weshalb auf Siedebeihilfen (Siedestein) verzichtet werden kann. Die Erzeugung des Unterdrucks erfolgt durch eine Membranpumpe. Angeschlossen ist ein Vakuum-Controller.

Arbeitsschritte

Gefetteten Destillationskolben, maximal 2/3 gefüllt, an den Rotationsverdampfer ansetzten. Belüftungshahn ist geschlossen. Wasserkühlung anschalten.

Rotationsverdampfer anschalten, Umdrehungsgeschwindigkeit einstellen

Membranpumpe und Vakuum-Controller auf die gewünschte Betriebsart[1)] einstellen. Für das Arbeiten im Grundpraktikum wird Regelbetrieb – manuell empfohlen.

Heizbad unter dem Destillationskolben und auf die gewünschte Temperatur einstellen. In der Regel auf 50-60℃, da für diese Wasserbadtemperatur die vom Hersteller empfohlenen Vakuumangaben gelten. Ausnahme bei der Destillation von Diethylether, dann soll die Wasserbadtemperatur nicht 40℃ überschreiten.

Nach beendeter Destillation zuerst Heizbad entfernen und abschalten, dann am Vakuum-Controller Belüftungsventil vorsichtig öffnen und den Destillationskolben schnell abnehmen.

Membranpumpe, Vakuum-Controller abschalten, Kühlung abdrehen, abdestillierte Lösungsmittel für die Wiederverwertung destillieren oder entsorgen, Apparatur reinigen

Sicherheit:

Beim Arbeiten muss zum Schutz jeweils ein Schild (Polycarbonatplatten) vor die Apparatur gesetzt werden.

[1)] Bedienungsanleitung für den Vakuum-Controller. Im Praktikum soll Regelbetrieb – manuell verwendet werden
Der Vakuum-Controller wird in Verbindung mit der Membranpumpe und dem Rotationverdampfer betrieben und erlaubt den Betrieb des Rotationverdampfers bei einem vorgegebenen konstanten Vakuumintervall.
Das Gerät verfügt über mehrere Betriebsarten: „Manuell“, „Halbautomatisch“ und „Automatisch“.
Die Tasten haben teilweise in Abhängigkeit von der gewählten Betriebsart Doppelfunktionen.
Einmal gespeicherte Werte für die Arbeitsdrücke (p_1, p_2 bzw. Δp) bleiben gespeichert, auch wenn der Controller zwischenzeitlich ausgeschaltet wurde.

Regelbetrieb - manuell:
Der Einsatz erfolgt gewöhnlich bei der destillativen Abtrennung bekannter Lösungsmittel, für die die Druckparameter auf der beiliegenden Liste vom Hersteller vorgegeben werden.
1. Regelbereich einstellen: Bei kurzem Tastendruck erscheint in den Anzeigefeldern p_1 bzw. p_2 der gespeicherte Wert, bei längerem Tastendruck (nach ca. 1 sec.) ändert sich der Druck entsprechend der gedrückten Taste zu höheren oder tieferen Werten. Die Taste „vent“ übt vor allem die Belüftungsfunktion aus. Soll der Wert p_1 erhöht werden, ist nach kurzem Drücken auf die untere Taste innerhalb der Einblendzeit des eingestellten Druckes die Taste „vent“ zu betätigen. Der angezeigte Druckwert kann jetzt höher gestellt werden. Bei Änderung von p_1 bleibt der gespeicherte Abstand zu p_2 konstant, kann aber durch Drücken auf p_2 geändert werden.
2. Start: Kurzes Drücken der Start/Stop-Taste. Die LED-Anzeigen ganz links und am Startknopf leuchten. Wenn der Sollwert (p_1) erreicht ist, erlischt die LED-Anzeige ganz links, wenn der Sollwert p_2 erreicht ist, wird wieder auf p_1 gepumpt und die LED-Anzeige ganz links leuchtet.
Zweckmäßige Wahl von Δ_P: bei höher siedenden Lösungsmitteln (H_2O, Toluol) wird ein Bereich von 5 mbar, bei leicht siedenden Lösungsmitteln (Dichlormethan, Aceton) ein Bereich von 30-50 mbar empfohlen. Diethylether sollte am Rotationsverdampfer bei 900-950 mbar abdestilliert werden. Für alle diese Werte gilt eine Wasserbadtemperatur von 60-70°C.
3. Stop: Drücken der Start/Stop-Taste.
4. Belüften: Drücken des Knopfes „vent“.

Dauerpumpen: In dieser Betriebsart wird bis zum Enddruck der Pumpe abgepumpt (z.B. Abpumpen bis zur Trockene). Dieser Betriebsart wird nur in ganz seltenen Fällen angewendet.
1. Start: Drücken der Taste Start/Stop bis LED-anzeige an der Starttaste blinkt (die LED-anzeige ganz links leuchtet). In dieser Betriebsart werden die aktuellen von p_1 und p_2 erreichten Werte übernommen.
2. Stop: Drücken der Taste Start/Stop.
3. Belüften: Drücken der Taste „vent“.

Regelbetrieb-halbautomatisch und automatisch:
In dieser Betriebsart ermittelt der Vakuum-Controller den optimalen Druck für die Destillation der Lösungsmittel selbständig. Wenn der Siedepunkt automatisch gefunden wurde, kann durch kurzes Drücken der Auto-Taste in den manuellen Regelbetrieb übergegangen werden (Regelbetrieb halbautomatisch). Wenn die Auto-Taste gedrückt bleibt, erfolgt die automatische Regelung der Destillation bis zur Trockene, bzw. bis zur vollständigen Abtrennung der verwendeten Lösungsmittel. Die zuletzt wirksame Druckeinstellung (p_1 und p_2) wird übernommen.
1. Automatik einschalten. LED-anzeige an der Auto-Taste leuchtet.

2. ∆p wird mit den Tasten p2 eingestellt. Kurzes Drücken auf eine der beiden Tasten zeigt den aktuellen Wert an, längeres Drücken ändert den Wert in die gewählte Richtung.
3. Start: Drücken der Start/Stop-Taste, die LED-anzeigen ganz links (Ist>Soll), an den Auto- und Starttasten leuchten.
4. Stop: Drücken der Taste Start/Stop.
5. Belüften: Drücken derTaste „vent“.

8. Aufbau eines Protokolls

Inhalt:

- Kopfteil
- Reaktionsgleichung
- Mechanismus
- Durchführung
- Ausbeute
- Charakterisierung
- Literatur
- Anlagen
- Entsorgung

Hinweise:
Ein Musterprotokoll sowie Tipps und Hinweise zur Erstellung der Protokolle befinden sich im Anhang.

9. Abgabe der Präparate und Protokolle:

Die Abgabe der Präparate erfolgt persönlich beim diensthabenden Assistenten und in Chemikalienflaschen, die beschriftet sind mit Gefahrstoffsymbol, Nr. und Name des Präparates, Name des Praktikanten. Angehängt wird der ausgefüllte „Präparateabgabeschein“. Der Schein wird von Frau Leon gegengezeichnet und gemeinsam mit den entleerten Flaschen zurückgegeben. Er soll an das Protokoll angehängt werden.

10. IR-Spektroskopie

Aufgabe:

Aufnahme eines IR-Spektrums von jedem hergestellten Präparat und Auswertung im Protokoll (s. Musterprotokoll), außerdem immer Abgabe eines Literatur-Vergleichsspektrums mit Diskussion

Aufnahme der IR-Spektren

Proben: flüssige: 1 Tropfen zwischen NaCl-Platten; feste: 2 mg mit 200 mg KBr verreiben und zur Tablette pressen
Gerät: FT-IR-Spektrometer 1720X von der Fa. Perkin Elmer zur Verfügung
Einweisung: am Gerät durch Frau Leon (OC R18, Tel. 2865)

CHARAKTERISTISCHE BANDEN IM IR-SPEKTRUM

3300 - 3500 cm^{-1}	-NH	schmal,
3300 - 3700 cm^{-1}	-OH	freie 3650 - 3590, assoziiert 3600 - 3200 (breit)
> 3000 cm^{-1}	-CH	aromatisch, olefinisch
< 3000 cm^{-1}	-CH	gesättigt
3000 - 2000, 2300 cm^{-1}	-SH	
2200 cm^{-1}	-CN, C	C
1680 - 1800 cm^{-1}	C=O	
1800 cm^{-1}:		Säurechlorid, Anhydrid
1725 -1705		gesättigte Ketone
1740 -1720		gesättigte Aldehyde
1725 - 1700		gesättigte Carbonsäuren

11. Massenspektroskopie

Aufgabe:

Anfertigung eines Massenspekrums von einem hergestellten Präparat und Auswertung in einem gesonderten Protokoll

Probenabgabe:

- ca. 20 mg Substanz in Präpareatgläschen, beschriftet mit Name, Substanzname und OC-Grundpaktikum
- Auftragszettel ausfüllen, EI/Direkteinlass ankreuzen
- Abgabe bei Frau Leon (OC Raum 18, 9.00-12.00 Uhr)

Protokoll:

Angaben zur Messung, tabellarische Auflistung der Fragmente, Kennzeichnung des Molekül- und Basispeaks, weitere Zuordnung

12. NMR-Spektroskopie

Studierende der Studiengänge Chemie und Lebensmittelchemie lassen von drei Präparaten und Studierende des Studienganges Höheres Lehramt von einem Präparat ein ^{1}H-NMR Spektrum an einem 400 MHz-Gerät im Institut aufnehmen. Die Spektren werden in Lösungen aufgenommen. In der Regel wird als Lösungsmittel Deuterochloroform ($CDCl_3$), das schon den inneren Standard Tetramethylsilan (TMS) enthält, verwendet.

Arbeitsschritte:

Probenvorbereitung: Bereitung der Probenlösung – feste oder flüssige Substanzen: Die Lösung wird in einem Präparategläschen vorbereitet. Dazu werden 20 mg der Substanz eingewogen und mit 0,6 mL des deuterierten Lösungsmittels, Dosierung mit einer Spritze, versetzt. Falls keine Spritze zur Verfügung steht, kann die Lösungsmittelmenge folgendermaßen abgemessen werden: Das NMR-Röhrchen* wird 4 cm hoch mit dem Lösungsmittel (entspr. 0,6 mL) gefüllt.

Durch leichtes Schütteln des Präparategläschens muß die Substanz vollständig in dem Lösungsmittel gelöst werden. Trübe Proben können nicht vermessen werden!. Danach wird mit einer sauberen Pipette die Lösung in das NMR- Röhrchen überführt. Kontrolle der Füllhöhe (4 cm) und eventuelles Auffüllen mit Lösungsmittel schließen die Probenvorbereitung ab. Der Begleitzettel ist vollständig auszufüllen. Die Angaben zum Lösungsmittel und die Mengenangabe sind unbedingt erforderlich.

Abgabe der Proben: Röhrchen mit durchgesteckten Auftragsschein im Raum OC021 (Keller) in dem Ständer „400 MHz-Gerät, ^{1}H-NMR“

*Hinweise: Die Mindestlänge der NMR-Röhrchen ohne Kappe beträgt 16 cm. Es dürfen keine abgebrochenen Röhrchen benutzt werden. Nach Entsorgung der Lösung in den Behälter mit halogenhaltigen organischen Lösungsmitteln, kann das NMR-Röhrchen gut mit einem Pfeifenreiniger gesäubert und anschließend im Trockenschrank bei 80 ℃ getrocknet werden. Die Kuns tstoffkappe nicht im Trockenschrank trocknen.

Gefährdung : Tetramethylsilan ist leicht entzündlich (F), von offenen Flammen, Wärmequellen und Funken fern halten. Deuterochloroform und Chloroform sind gesundheitsschädlich (Xn), Kontakt mit dem menschlichen Körper und Einatmen der Dämpfe vermeiden

Spektren und Auswertung:

Sie erhalten die Spektren im Raum 021 bzw. drucken sie sich selbst aus. Die Einweisung am Rechner im Grundpraktikum erfolgt durch den diensthabenden Assistenten!

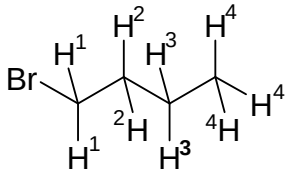
Protokoll

Auswertung des Spektrums

- Angabe der Messbedingungen, des Messgerätes
- Auflistung der Ergebnisse: Signal-Zuordnung, Verschiebung, Verhältnis der Integrale, Aufspaltung durch Kopplung, Kopplungskonstanten, (zur Zuordnung Strukturformel durchnummerieren)
- Erklärung

Beispiel:

1-Brombutan



^{1}H-NMR, 400 MHz, $CDCl_3$, TMS-Standard

δ [ppm] = 3,410 (t, 2H, H-1), 1,90-1,78 (m, 2H, H-2), 1,54-1,39 (m, 2H, H-3), 0,934 (t, 3H, H-4)

$^{3}J_{1,2}$=6,87 Hz, $^{3}J_{3,4}$=7,34 Hz

Im NMR-Spektrum wurde eindeutig 1-Brombutan nachgewiesen. Die vier Signale deuten auf vier chemisch unterschiedliche Gruppen von H-Atomen hin – H-1, H-2, H-3, H-4. ^{1}H-NMR-Signale von CH_3- und CH_2-Gruppen liegen typisch im Bereich zwischen 0,5 und 2,1 ppm[1] - H-2, H-3, H-4. Ein elektronenziehender Substituent bewirkt eine Entschirmung und damit eine Verschiebung zu höheren ppm – H-1. Durch Kopplung der unterschiedlichen Nachbar H-Atome untereinander kommt es zu einer zusätzlichen Aufspaltung. H-1 koppeln mit H-2, H-4 koppeln mit H-3. Es ergibt sich jeweils ein Triplett. H-3 koppeln mit H-2 und H-4, H-2 koppeln mit H-1 und H-4. Es ergeben sich Multipletts.

13. Trocknen von Lösemittel, besondere Hinweise

Ethanol

Ethanol werden in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr Portionsweise mit geschnittenen Natrium (7 g/ 100 mL) versetzt. Die Mischung erwärmt sich dabei zum Sieden. Die Zugabe soll so erfolgen, dass die Lösung immer gelinde siedet. Nach dem Abklingen der Reaktion wird der absolute Ethanol abdestilliert. Auch hier muss ein Trockenrohr aufgesetzt werden.

Propanol wie Ethanol

Methanol [2)]

Man setzt pro Liter Methanol 5 g Magmesiumspäne zu, lässt nach Abklingen der Reaktion 2 bis 3 Stunden unter Rückfluss kochen und destilliert. Wenn der Wassergehalt mehr als 1 % beträgt. So behandelt man in diesem Fall etwas Magnesium mit reinem Methanol und gibt dieses Gemisch zur Hauptmenge, wenn die Methylatbildung begonnen hat. Dabei ist etwas mehr Magnesium anzuwenden als oben angegeben.

Toluol Toluol wird durch azeotrope Destillation (großen Vorlauf nehmen) absolutiert und danach über Molsieb 4A aufbewahrt.

Trichlorethylen

[2)]Trichlorethylen wird zuerst mit Kaliumcarbonat und dann mit Wasser gut durchgeschüttelt, dann über Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend abdestilliert. Das Azeotrop mit Wasser siedet bei 73,6 ℃, Trichlorethylen bei 87,2 ℃.

Chloroform

[1)] Chloroform wird mit wasserfreien Calciumchlorid (20 g/ l) 5 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend unter Normaldruck abdestilliert.

Ether - besondere Hinweise zum Umgang mit Diethylether

Gefahr: Diethylether kann (wie auch THF, Dioxan) Peroxyde enthalten, die sich unter Einfluß von Licht und Sauerstoff bilden. Diese Peroxyde können schwere Explosionen auslösen.

Prüfung auf Peroxyde: Zu 1 mL Diethylether wird 1 mL einer 10 %igen Lösung von Natriumiodid in Essigsäure gegeben. Eine Gelbfärbung zeigt eine geringe Konzentration an Peroxyden an, eine Braunfärbung eine hohe.
Vernichten der Peroxyde: Der peroxydhaltige Diethylether wird mit einer konzentrierten Eisen(II)sulfat-Lösung geschüttelt oder über eine Säule mit aktiven Aluminiumoxyd filtriert.
Aufbewahrung des Ethers: In dunklen Flaschen über festem KOH.
Trocknen von Ether: Ether wird mit Natriumdraht, der mit Hilfe der „Natriumpresse“ eingepresst wird getrocknet.
Intensivere Methode[1)]: Der mit KOH-Plättchen vorgetrocknete Ether wird in einer Rückflussapparatur mit Natrium (10 g/l) und Benzophenon (2 g/l) solange unter Rückfluss erhitzt bis die tiefblaue Farbe des Ketyl-Radikalanions bestehen bleibt. Zur Abtrennung des absoluten Ethers wird er abdestilliert. (nicht vollständig).
Natriumreste werden durch vorsichtige Zugabe von Ethanol vernichten!

Tetrahydrofuran (THF)

Tetrahydrofuran wird über Natriumdraht oder festem KOH aufbewahrt.

[1)] Die Reinigung und Trocknung erfolgt wie beim Diethylether. Bzw.

[2)] Absolutes Tetrahydrofuran wird durch mehrtägiges Stehen über Kaliumhydroxid, Abfiltrieren und Destillieren erhalten und über festem Kaliumhydroxid oder Molekularsieb 4A aufbewahrt.

1 BETRIEBSANWEISUNG

1. Umgang mit gefährlichen Stoffen

Substanz	Molmasse g/mol	Schmelz-punkt ℃	Siede-punkt ℃	Gefahrstoff-symbol	R-Sätze	S-Sätze
Benzoesäure	122,12	121-123	249	Xn	22-36	24
Brom	159,82	-7	58,8	T+, C, N	26-35-50	7/9-26-45-61
Butanol	74,12	-89	118	Xn	10-22-37-/38-41-67	7/9-13-26-37/39-46
Dimethylsulfoxid	78,13	18	189	Xi	36/38	26
Chloroform	119,38	-63	61	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Cyclohexan	84,16	6	81	F, Xn, N	11-38-50/53-65-67	9-16-33-60-61-62
Dichlormethan	84,93	-95	40	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Diethylether	74,12	-116	34	F+, Xn	12-19-22-66	9-16-29-33
Essigsäure	60,05	10	118	C	10-35	23.2-26-36/37/39-45
Ethanol	46,07	-114,5	78,3	F	11	16
Ethylacetat (Essigester)	88,10	-83	77	F, Xi	11-36-66-67	16-23-36
Methanol	32,04	-98	64,5	T, F	11-23/24/25-39/23/25	2-7-16-36/37-45
Natriumsulfat	142,04	888				
Petrolether	>-80	50 - 70		F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-33-36/37-61-62
Schwefelsäure, konz.	98,08	-15	310	C	35	26-30-45
Toluol	92,14	-95	111	Xn, F	11-20	16-25-29-33
2,4-Dinitrophenylhydrazin		203		Xn, E	2-22-36/38	35

2. Schutzmaßnahmen sowie Anweisungen zur Ersten Hilfe und Verhaltensregeln bei kleinen Unfällen

Substanz	Schutzmaßnahmen allgemein	Schutzmaßnahmen Körper	Anweisungen zur ersten Hilfe Haut	Anweisungen zur ersten Hilfe Augen	Anweisungen zur ersten Hilfe Inhalation	Anweisungen zur ersten Hilfe Verschlucken	Störverhalten bei kleinen Unfällen
Benzoesäure	ADL	BHK	KW	WA	L	WA	WCSchP
Brom	ATDKL	BHK	WK*	WA	LA	WA	
Butanol	ADL	BK	WK	WA	L	AW	WCSchP
Chloroform	ADKL	BHK	WK	WA	LBA	FKA	
Cyclohexan	ADKL	BHK	WK	WA	L	FA	CSchP
Dichlormethan	ADKL	BHK	KW	WA	L	WKA	CSchP
Diethylether	ADL	BHK	WK	WA	LB	FA	PSch
Essigsäure > 90 %	AD	BHK	KFW	WA	LA	WA	TCW
Ethanol	DKL	BHK	WK	WA	L	WA	CSchP
Ethylacetat	ADL	BKH	WK	WA	LB	WKFA	PSch
Methanol	ADL	BHK	WK	WA	LB	EFA	PSch
Natriumsulfat	AD	BK	W	W	L		
Petrolether	ADL	BHK	WK	WA	LA	A	PSch
Schwefelsäure, konz.	ADL	BHK	WA	WA	LA	WA	Nicht Wasser
Toluol	ADKL	BHK	WK	W	LA	A	PSch
2,4-Dinitrophenylhydrazin	AD	BK	WK	W	L	WEA	WSch

2 KÜRZEL

Allgemeine Schutzmaßnahmen		Körperschutzmaßnahmen		Störverhalten/ Maßnahmen bei kleinen Unfällen	
A	Arbeiten nur unter dem Abzug	A	Atemschutzmaske mit Filter	T	Trockenlöscher verwenden
D	Behälter dicht verschlossen halten	B	Schutzbrille	W	mit Wasser löschen
K	Behälter kühl aufbewahren	G	Gesichtsschutzschirm	F	mit flüssigkeitsbindendem Mittel aufnehmen
L	Aufbewahrung und Verarbeitung an gut belüfteten Ort	H	Schutzhandschuhe	C	CO_2-Löscher verwenden
S	Sichern mit Schutzscheibe	K	Schutzkittel oder Schürze	S	Mit Sand löschen
T	Behälter trocken halten			Sch	Schaumlöscher
G	Behälter im Gefrierschrank lagern			P	Pulverlöscher

Anweisungen zur Ersten Hilfe							
bei Hautkontakt		bei Augenkontakt		bei Inhalation		bei Verschlucken	
K	Kontaminierte Kleidung sofort entfernen	T	gesondert aufgeführte Augentropfen benutzen	L	Frischluft zuführen	F	gesondert aufgeführte Flüssigkeit trinken
F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	F	mit gesondert aufgeführter Flüssigkeit waschen oder spülen	B	Atmung kontrollieren, künstliche Beatmung	W	Wasser trinken
W	mit Wasser spülen, waschen oder duschen	W	mit Wasser spülen	A	Arzt aufsuchen	A	Arzt aufsuchen
V	Verband als Infektionsschutz erforderlich	V	Augenverband erforderlich	D	Dexamethason-Spray anwenden	E	Erbrechen auslösen
A	Arzt aufsuchen	A	Augenarzt aufsuchen			K	Aktivkohleschläm-mung trinken

3 MUSTERPROTOKOLL

OC-Grundpraktrikum

Darstellung von:

(*E*)-4-{4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]styryl}benzaldehyd

(Präparatenummer: 24.2.)

Sonja Superstudi

Assistent: Alex Freundlich

1. Abgabe

Datum:_____ Unterschrift:_____

2. Abgabe

Datum:_____ Unterschrift:_____

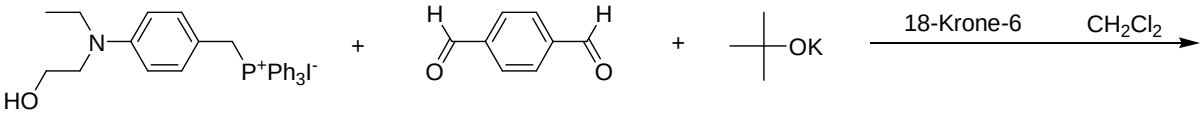
3. Abgabe

Datum:_____ Unterschrift:_____

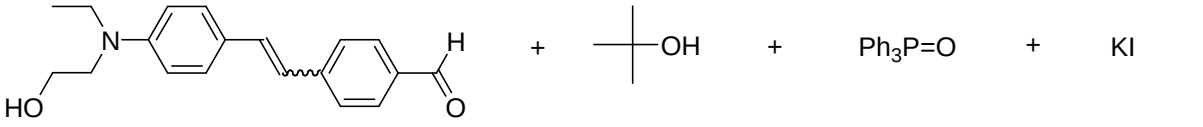
Darstellung von

(*E*)-4-{4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]styryl}benzaldehyd, $C_{19}H_{21}NO_2$

Reaktionsgleichung:

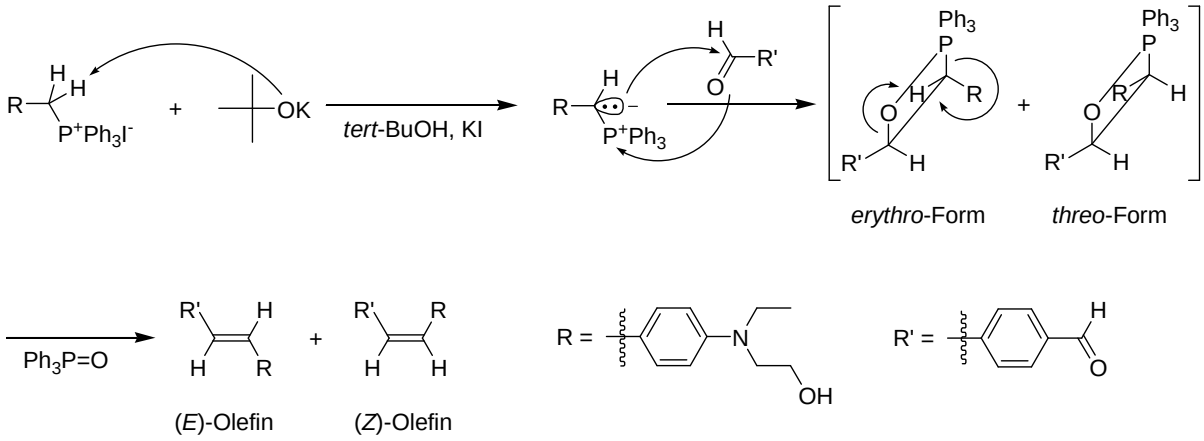


$C_{29}H_{31}INOP$	$C_8H_6O_2$	C_4H_9KO	$C_{12}H_{24}O_6$	CH_2Cl_2
567.44 g/mol	134.13 g/mol	112.21 g/mol	264.32 g/mol	84.93 g/mol
4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxy-ethyl)amino]benzyltri-phenylphosphoniumiodid	Benzol-1,4-dicarb-aldehyd	Kalium-*tert*-butanolat	18-Krone-6	Dichlor-methan



$C_{19}H_{21}NO_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{18}H_{15}OP$	IK
295.38 g/mol	74.12 g/mol	278.28 g/mol	166.00 g/mol
(*E*)-4-{4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxy-ethyl)amino]styryl}benzaldehyd	*tert*-Butanol	Triphenyl-phosphanoxid	Kaliumiodid

Mechanismus:



Nach der Deprotonierung der aktivierten Methylengruppe des Phosphoniumsalzes durch die starke, nicht-nucleophile Base Kalium-*tert*-butanolat reagiert das gebildete Ylid mit dem Aldehyd unter Bildung eines intermediären Oxaphosphetan-Ringes. Dieser kann in der *erythro*- oder *threo*-Form

vorliegen. Da das Ylid semistabil ist, bildet sich ein Gemisch aus beiden Formen. Bei der sich anschließenden *syn*-Eliminierung des Triphenylphosphanoxids wird deshalb auch das Olefin in der (*E*)- und (*Z*)-Form gebildet.[1]

Durchführung:

Trocknung von Dichlormethan (CH_2Cl_2):

1.3 L Dichlormethan wurden zwei Tage über $CaCl_2$ vorgetrocknet. Nach der Filtration wurde unter Stickstoffgasatmosphäre drei Tage über fein gemörsertem CaH_2 refluxiert und schließ-lich destilliert.[1,2]

Reaktion:

Die Reaktion wurde unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt, um Feuchtigkeit und Luftsau-erstoff auszuschließen. 2.07 g (15.4 mmol) Benzol-1,4-dicarbaldehyd und 8.80 g (15.5 mmol) 4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]benzyltriphenylphosphoniumiodid wurden bei Raum-temperatur in 350 mL absolutem Dichlormethan gelöst und ergaben eine klare, grüne Lösung. Nach erfolgter Zugabe von 4.42 g (39.4 mmol) Kalium-*tert*-butanolat, bei der das Gemisch trüb orange wurde und sich erwärmte, sowie einer Spatelspitze 18-Krone-6 wurde das Reak-tionsgemisch zwei Stunden an Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die nun rot-braune Suspension filtriert und das dunkle, gelbbraune Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der braune Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (100–200 m) mit einem Laufmittelgemisch von Petrolether (60–90 °C) und Essigsäurethylester im Verhält-nis 1:1 gereinigt und das Produkt als orangene Lösung eluiert. Nach Entfernen des Lösungs-mittels wurde ein orangener, kristalliner Feststoff erhalten, der aus nicht absolutem Ethanol umkristallisiert und anschließend im Vakuum getrocknet wurde.[3]

Ausbeute:

Es wurden 1.64 g eines orangenen, kristallinen Feststoffes erhalten (5.54 mmol, 36% bezogen auf Benzol-1,4-dicarbaldehyd). Die Literaturausbeute beträgt 64%.[3] Für die deutlich niedri-gere Ausbeute können zwei Gründe genannt werden. Zum einen wurde versehentlich ein zu großer Überschuss an Kalium-*tert*-butanolat verwendet, der in diesem Ausmaß zu Nebenreak-tionen geführt haben wird. Weiterhin wurde der Teil des Produktes, der in Mischfraktionen verunreinigt vorlag, verworfen bzw. nicht vollständig bei der säulenchromatographischen Reinigung eluiert.

Charakterisierung:

Das Produkt ist ein orangener, kristalliner Feststoff. Der Schmelzpunkt betrug 170 °C (Lite-ratur: 173–174 °C).[3]

R_f-Wert: 0.3 (SiO_2, EE/PE = 1:1, UV (254 u. 350 nm)).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3042 (w, Aryl-H-Valenzschwingung), 2970 (s, CH_3-Valenz-schwingung), 2873 (s, CH_2-Valenzschwingung), 1673 (s, C=O-Valenzschwingung), 1591 (m, C=C-Valenzschwingung, aromatischer Ring), 1521 (m, C=C-Valenzschwingung, aromati-scher Ring), 1402 (m, CH_2-Deformationsschwingung), 1353 (m, CH_3-Deformationsschwin-gung), 1306 (s, O-H-Deformationsschwingung), 1276 (m, C-N-Valenzschwingung), 958 (m, =C-H-Deformationsschwingung, Alken), 821 (s, =C-H-Deformationsschwingung, 1,4-disub-stituierter aromatischer Ring).

Weitere IR-Bande: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3454 (w, OH-Valenzschwingung, H_2O in KBr).

Literatur: IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1668 (-C=O).[3]

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ [ppm] = 9.88 (s, 1 H; -CHO), 7.96 (d, ^3J (H,H) = 9.5 Hz, 2 H; =C^{aryl}-H), 7.56 (d, ^3J (H,H) = 9.5 Hz, 2 H; =C^{aryl}-H), 7.34 (d, ^3J (H,H) = 9.0 Hz, 2 H; =C^{aryl}-H), 7.16 (d, ^3J (H,H) = 16.2 Hz, 1 H; =$C^{alkenyl}$-H), 6.96 (d, ^3J (H,H) = 16.2 Hz, 1 H; =$C^{alkenyl}$-H), 6.84 (d, ^3J (H,H) = 9.0 Hz, 2 H; =C^{aryl}-H), 3.81 (t, ^3J (H,H) = 7.2 Hz, 2 H; -CH_2-O-), 3.50 (m, 4 H; 2x N-CH_2-), 1.20 (t, ^3J (H,H) = 7.2 Hz, 3 H; -CH_3).

Weitere ^{1}H-NMR-Signale: δ [ppm] = 7.26 (s, $CHCl_3$), 2.17 (s, Aceton), 1.56 (s, H_2O), 1.26, 0.86 (Schlifffett), 0.00 (TMS).

Die genaue Zuordnung der aromatischen und olefinischen Signale zu konkreten Wasserstoff-kernen war auch mit Hilfe eines H,H-COSY-NMR-Spektrums nicht möglich. Des Weiteren stimmen die gemessenen ^{1}H-NMR-Daten mit denen aus der Literatur überein.[3]

^{13}C-NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ [ppm] = 191.7 (CHO), 144.5, 134.5, 132.3 (3x C^{aryl}, quartär), 130.3, 128.4, 126.3, 124.3, 123.9 (5x =C-H) 122.8 (C^{aryl}, quartär), 112.5 (=C-H), 60.2 (CH_2-OH), 52.5, 45.7 (2x N-CH_2), 11.9 (CH_3).

Weitere ^{13}C-NMR-Signale: δ [ppm] = 77.0 (t, $^{1}J(^{13}C,D)$ = 32 Hz, $CDCl_3$), 29.8 (Schlifffett), 0.0 (TMS).

In der Literatur sind keine ^{13}C-NMR-Daten bekannt.[3]

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) [nm] = 480 (12000), 351 (5000).

In der Literatur sind keine UV/Vis-Daten bekannt.[3]

MS (EI): *m/z* (%): 295 (100) [M^+], 264 (63) [$M^+ - (CH_2OH)$], 235 (55) [$M^+ - (CH_2OH) - (CHO)$], 206 (24) [$M^+ - (CH_2OH) - (CHO) - (C_2H_5)$], 178 (72) [$(C_{14}H_{10})^+$].

Literatur: MS (FAB): *m/z* (%): 295 (100).[3]

C,H,N-Analyse: ber. (%) für $C_{19}H_{21}NO_2$: C 77.29, H 7.12, N 4.74; gef.: C 77.45, H 7.32, N 4.35.

Literatur:

[1] H. G. O. Becker u. a., *Organikum*, 20. bearbeitete und erweiterte Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Hüthig Gmbh, Heidelberg, Leipzig, **1996**, S. 506-507.

[2] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, **1988**, S. 135.

[3] J. Hua, J. Luo, J. Qin, Y. Shen, Y. Zhang, Z. Lu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 863-867.

[4] a) ChemDAT®, Die Merck Chemie Datenbank, zu finden unter http://de.chemdat.info/mda/de/start.html, **2006**; b) *Chemikalien Reagenzien*, Hrsg.: Merck KGaA, Darmstadt, **2003**; c) Aldrich Katalog, **2005/2006**; d) Fluka/Riedel-de Haën, *Laborchemikalien und analytische Reagenzien*, **2005/2006**; e) Acros Organics, *Handbuch für Feinchemikalien*, **2006/2007**.

Anlagen:

IR-Spektrum, ^{1}H-NMR-Spektrum, H,H-COSY-NMR-Spektrum, ^{13}C-NMR-Spektrum, MS-EI-Spektrum

Sicherheit und Entsorgung:

Substanz	Gefahren-symbol	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung[4a,b]
4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amino]-benzyltriphenylphos-phoniumiodid	Nicht vollständig untersuchter Stoff			Lösen in CH_2Cl_2 und entsorgen in Behälter für halogenhaltige Lösungsmittel
Benzol-1,4-dicarbalde-hyd[4a]	Kein gefährliches Produkt im Sinne der Richtlinie 67/548/EWG			Lösen in halogenfreiem Lösungsmittel und ent-sorgen in Behälter für halogenfreie Lösungs-mittel
Kalium-*tert*-butanolat[4c]	F, C	11-14-35	16-26-36/37/39-43.12-45-7/9	Lösen in H_2O und ent-sorgen in Behälter für andere Basen
18-Krone-6[4a]	X_n	22	24/25	Lösen in H_2O und ent-sorgen in Behälter für andere Basen
Dichlormethan[4d]	X_n*	40	23-24/25-36/37	Behälter für halogen-haltige organische Lö-sungsmittel
(*E*)-4-{4-[*N*-Ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)ami-no]styryl}benzaldehyd	Nicht vollständig untersuchter Stoff			Lösen in THF und ent-sorgen in Behälter für halogenfreie Lösungsmittel
tert-Butanol[4e]	F, X_n	11-20-36	9-16-36/37/39	Behälter für halogen-freie organische Lö-sungsmittel
Triphenylphosphan-oxid[4a]	X_n	21/22-52/53	22-36/37-61	Lösen in Ethanol und entsorgen in Behälter für halogenfreie Lösungsmittel

Kaliumiodid[4a]	Kein gefährliches Produkt im Sinne der Richtlinie 67/548/EWG	Lösen in H_2O und entsorgen in Behälter für andere Basen

* Verdacht auf Krebs erzeugende Wirkung.

P. S.: Alle Angaben in diesem Musterprotokoll sind nur beispielhaft!

4 Tipps und Hinweise zu den Protokollen

Formatierung (Seiteneinrichtung):

• Seitenränder 25 mm
• Schriftart TIMES NEW ROMAN oder ARIAL
• Schriftgröße 12 pt
• Zeilenabstand 1,5
• Blocksatz
• Alle Seiten außer dem Deckblatt sind mit fortlaufenden Seitenzahlen zu versehen (unten rechts)

4 DECKBLATT

Das Deckblatt braucht nur beim ersten Mal beiliegen. Allerdings muss im Protokoll in der Kopfzeile jeweils die Nummer der aktuellen Version angegeben werden.

1) Im **Titel** systematischen (IUPAC-) Namen angeben.

2) Für jede überarbeitete/korrigierte Version die jeweils aktuelle Nummer angeben.

3) Vollständige und ausgeglichene **Reaktionsgleichung** (Stöchiometrie!) mit Summenformeln, Molmassen und Substanznamen. In der Reaktionsgleichung sollte nur eine Schriftart verwendet werden, vorzugsweise Arial (bitte insbesondere bei nachträglich eingefügten Textfeldern beachten.).

4) Den **Mechanismus** detailliert mit allen Zwischenstufen beschreiben, wobei Strukturen und Pfeile wichtiger sind als lange schriftliche Abhandlungen. Im Text soll Fachterminologie verwendet und die Reaktion klassifiziert (S_N2, A_E, ...) werden. Bei komplizierteren Mechanismen sollen die wesentlichen Zusammenhänge erläutert werden.

5) **Zitate**

Zitate werden mit „1“ beginnend durchnummeriert und in eckigen Klammern hochgestellt. Insbesondere ist zu beachten, dass sich bei nachträglichen Änderungen im Protokoll die Reihenfolge der zitierten Literatur ändern kann. Literaturzitate sollen dort eingefügt werden, wo sie inhaltlich genannt werden – und nicht pauschal wie z. B. in der Überschrift. Bei mehreren Zitaten werden diese in eine Klammer geschrieben, z. B.[1-3,5,9,12c-f,17]

6) **Durchführung**

• Die Durchführung ist in der Vergangenheits- sowie passiven Form zu schreiben („ich“ und „man“ sind absolut tabu). Der (eventuell unbedarfte) Leser soll nachvollziehen können, was gemacht wurde. Insbesondere Beobachtungen (z. B. Farbumschläge, Erwärmung, Gasbildung, Niederschlagsbildung, Eintrübung, etc.) und

Reaktionsbedingungen (z. B. Schutzgas, Temperatur, Reaktionsdauer, Druck, etc.) sind zu erwähnen.

• Die Beschreibung der Apparatur (Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter, etc.) ist nicht gewünscht, es sei denn, der Leser bräuchte diese Information, um nach der Vorschrift die Synthese selber durchführen zu können. Meist handelt es sich dabei um besondere Apparaturen (z. B. Destillation über eine Kolonne, Kugelrohr- oder Wasserdampfdestillation, Erhitzen im Sandbad, (evt.) KPG-Rührer, etc).

• Im Protokoll soll das stehen, was tatsächlich gemacht wurde, incl. Abweichungen, Fehler oder Unfälle! (Dazu ist es notwendig, dass das Laborjournal zuvor gut geführt wurde.) Ein einfaches Abschreiben der Vorschrift ist nicht Sinn der Übung!

• Ungenaue Angaben sind zu vermeiden: z. B. nicht „etwas Natriumchlorid“, sondern „ca. XX mg Natriumchlorid“ oder auch „eine Spatelspitze Natriumchlorid“; nicht „über Nacht“, sondern „für XX Stunden“.

• Den Text bitte in grammatikalisch richtigen, ganzen Sätzen verfassen und auf Abkürzungen (z. B. min, h, NaCl) möglichst verzichten.

7) Signifikante Stellen

Die jeweils letzte angegebene Stelle ist die fehlerbehaftete Stelle. Bei Rechnungen kann die Genauigkeit der Werte nicht zunehmen, aus z. B. 23.5 g (drei signifikante Stellen) können nicht 0.023470 mol (fünf signifikante Stellen, die Null(en) vorher zählen nicht mit!) berechnet werden, sondern nur 0.0235 mol (richtig runden). Für detailliertere Informationen siehe Mortimer, Das Basiswissen der Chemie, Kapitel „Einführung“.

8) Einheiten

• Maßzahl und Maßeinheit sind durch ein Leerzeichen zu trennen, also 2.05 g (und **nicht** 2.05g). „°C“ ist eine Einheit und wird ebenfalls abgetrennt (13 °C). „%“ ist keine Einheit und wird demzufolge auch nicht abgetrennt (32%).

• Maßzahl und Maßeinheit sollen jedoch nicht durch einen Zeilenumbruch getrennt werden. Dies lässt sich durch das „geschützte Leerzeichen“ (Tastenkombination: strg + shift + space) erreichen, dann wird „45 °C“ als eine zusammenhängende, nicht trennbare Zeichenfolge behandelt.

• Liter wird mit „L“ abgekürzt und nicht mit „l“. (Das kleine „l“ lässt sich sonst zu leicht mit einer „1“ (eins) verwechseln, also: „L“ und „mL“.

9) Tipp: Zeilenumbruch erzwingen

Falls vom Textverarbeitungsprogramm bei einem chemischen Namen z. B. „4-[*N*-“ durch einen Zeilenumbruch vom Rest des Namens (Ethyl-*N*-...) getrennt wird, kann vor dem Begriff durch die Tastenkombination strg + enter ein Zeilenumbruch erzwun-

gen werden, ohne dass davon der angestrebte Blocksatz verhindert wird.

10) Durch die Tastenkombination strg + Minustaste im Ziffernblock lässt sich „–“ erzwingen.

11) Die **Ausbeute** wird mit zwei Stellen angegeben, d. h. in der Regel wird auf ganze Prozent gerundet: 34% und nicht 33.7%. Wenn die eigene Ausbeute von der Literaturausbeute stark abweicht, soll ein Grund angegeben werden (vgl. Fehler, Abweichungen, Unfälle bei der Durchführung und ein gut geführtes Laborjournal).

12) **Charakterisierung, Zusatzinformationen**

• Drehwertangabe: $[a]_D^{20}$ = -13.5 (c = 0.2 in Aceton). Die Angabe einer Einheit ist erforderlich, wenn sie von $degcm^3g^{-1}dm^{-1}$ für [a] und von gcm^{-3} für c abweicht.

• Schmelz- bzw. Siedepunktangabe: Schmp./Sdp. 56 °C (20 mbar). Die Druckangabe ist unabdingbar, wenn nicht Normaldruck vorlag, insbesondere bei Vakuumdestillationen.

• R_f-Wert: Laufstrecke der Substanz relativ zur Laufstrecke des Laufmittels (welche feste Phase verwendet wurde, Lösungsmittel und Mischungsverhältnis, Nachweismethode).

• Ein Vergleich von „quantitativen“ Messergebnissen wie Ausbeute, Schmelz- bzw. Siedepunkt und Drehwert mit Literaturdaten muss erfolgen.

• IR: Intensitätsangabe der Banden: vs (very strong/sehr stark), s (strong/stark), m (medium, mittel), w (weak, wenig intensiv), vw (very weak, sehr schwach).

• ^{1}H-NMR-Daten: Eine Angabe der Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal ist nur sinnvoll, wenn die Anzahl aus den Integralen abgeleitet werden kann.

• ^{1}H-NMR-Daten: Bei Vorliegen eines Multipletts ist die Angabe eines Bereiches (8.05 – 7.55 ppm) sinnvoll.

• Alle Spektren, die im Anhang vorhanden sind (insbesondere NMR-Spekren), sollten bei der Charakterisierung erwähnt werden, z. B. kurz beschreiben, welche Informationen aus ihnen erhalten wurden.

13) **Literaturzitate (ganz allgemeine Information)**

Literaturzitate sind im Stil der „Angewandten“ zu schreiben.

Zeitschriften:

allgemein: A. Autor, *Zeitschrift* **Jahr,** *Band,* Seite–Seite. Beispiel: H. J. Ache, *Angew. Chem.* **1989,** *101*, 1–21; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1–20.

Bücher ohne Herausgeber:

K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie,* 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 215.

Bücher mit Herausgeber:

T. D. Tullius in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 5* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Pergamon,

Oxford, **1996**, S. 317–343.

Sonstige Zitate:

M. R. Hofmann, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1983.**

G. Maas, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed. 1952–, Vol. E 21/1*, **1983**, S. 379–397.

S. Novick, „Biography of Rotational Spectra for Weakly Bound Complexes“, zu finden unter http://www.wesleyan.edu/chem/faculty/novick/vdw.html, **2005.**

14) Anlagen

Referenzspektren sind, sofern vorhanden, zu nennen und beizufügen. Ganz besonders wird dem Leser das Verstehen erleichtert, wenn die Spektren (Banden, Peaks, Signale) beschriftet sind..

20) Informationen zu **Sicherheit und Entsorgung** sind für alle bei der Reaktion vorkommenden Stoffe, also auch Lösungsmittel, Nebenprodukte, gegebenenfalls Zwischenprodukte, anzugeben.

Allgemeine Tipps:

- Schreiben Sie das Protokoll so, dass ein Leser, der sich nicht mit der Materie befasst hat, verstehen und nachvollziehen kann, was gemacht wurde. Bestenfalls kann der Leser das Präparat anhand des Protokolls selber synthetisieren. Dennoch keine Romane schreiben: In der Kürze liegt die Würze.